

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Avant-propos | 11 |
| Chapitre 1. Surfaces liquides | 15 |
| 1.1. Description mécanique de l'interface entre un liquide et sa vapeur . . . | 16 |
| 1.1.1. Modèles d'interface de Gibbs et de Young | 16 |
| 1.1.2. Définition mécanique de la tension de surface du liquide | 18 |
| 1.1.3. Influence de la courbure d'une surface. Loi de Laplace | 19 |
| 1.2. Approche thermodynamique de l'interface liquide-vapeur | 21 |
| 1.2.1. Fonctions potentielles | 21 |
| 1.2.2. Fonctions d'état de surface | 24 |
| 1.2.3. Equivalence entre tension de surface et énergie d'interface entre deux fluides | 25 |
| 1.2.4. Signe de l'énergie associée à la surface d'un liquide pur | 26 |
| 1.2.5. Etendue de l'aire de la surface d'un liquide | 28 |
| 1.3. Influence de la température sur l'énergie de surface | 29 |
| 1.4. Chaleur latente superficielle | 35 |
| 1.5. Capacité calorifique de surface | 35 |
| 1.6. Influence de la pression sur la tension superficielle d'un liquide | 36 |
| 1.7. Evaluation de l'énergie superficielle d'un liquide pur | 37 |
| Chapitre 2. Interfaces liquides-solutions fluides | 41 |
| 2.1. Concentrations superficielles et excès de surface | 41 |
| 2.2. Thermodynamique des interfaces des systèmes polyconstitués liquide-fluide | 45 |
| 2.2.1. Potentiel chimique complet d'un constituant dans une phase . . . | 45 |

| | |
|--|----|
| 2.2.2. Potentiels chimiques et potentiels chimiques latéraux | 48 |
| 2.2.3. Conditions d'équilibre d'un système capillaire | 49 |
| 2.2.4. Relation de Gibbs-Duhem pour les phénomènes de surface | 51 |
| 2.2.5. Adsorption et isotherme de Gibbs | 51 |
| 2.3. Tension superficielle des solutions | 54 |
| 2.3.1. Solutions parfaites | 55 |
| 2.3.2. Solutions très diluées | 57 |
| 2.4. Tension interfaciale entre deux liquides | 59 |
| 2.5. Energie d'adhésion de deux liquides | 60 |
| 2.6. Etalement d'un liquide sur un autre liquide | 60 |
| 2.7. Exemple de modélisation microscopique des surfaces de solutions, le modèle de la monocouche pour les solutions strictement régulières. . . . | 63 |
| 2.7.1. Présentation du modèle | 63 |
| 2.7.2. Potentiels chimiques des constituants de surface et de volume d'une solution strictement régulière. | 65 |
| 2.7.3. Tension superficielle et composition de la couche superficielle d'une solution strictement régulière | 68 |
| 2.7.4. Modèle de la monocouche et tension interfaciale entre deux solutions strictement régulières | 69 |
| 2.7.5. Critique du modèle de la couche monomoléculaire | 71 |

Chapitre 3. Surfaces des solides et interfaces 73

| | |
|--|----|
| 3.1. Tension superficielle et énergie superficielle des solides | 73 |
| 3.2. Energie de surface d'un solide pur cristallisé, approche macroscopique. | 75 |
| 3.3. Energie de surface dans un modèle mésoscopique | 76 |
| 3.4. Energie de surface efficace. Cristal de Wulff | 78 |
| 3.5. Energie interfaciale entre deux solides | 81 |
| 3.6. Interfaces solide-liquide purs | 83 |
| 3.6.1. Etalement et angle de contact d'un liquide sur un solide | 84 |
| 3.6.2. Travail d'adhésion entre un liquide et un solide | 87 |
| 3.6.3. Surface solide au contact de deux liquides. Déplacement d'un liquide par un autre. | 87 |
| 3.6.4. Conditions de stabilité des particules solides aux interfaces fluides. | 89 |
| 3.7. Adsorption d'éléments d'une solution liquide par un solide | 91 |
| 3.8. Phénomènes électrocapillaires. | 93 |
| 3.8.1. Définition de l'électrocapillarité | 93 |
| 3.8.2. Formule de Gibbs-Lippmann et formule de Lippmann | 94 |

| | |
|--|-----|
| 3.8.3. Obtention expérimentale de la courbe tension superficielle-potentiel électrique | 96 |
| 3.8.4. Allure des courbes électrocapillaires. | 97 |
| 3.8.5. Application de l'électrocapillarité à la détermination expérimentale des excès de surface. | 100 |

Chapitre 4. Phases de petit volume 103

| | |
|--|-----|
| 4.1. Loi de Laplace pour gouttes sphériques liquides | 103 |
| 4.2. Similitude entre la thermodynamique d'un cristal de Wulff et celle d'une goutte liquide. | 104 |
| 4.3. Fonction caractéristique de Reiss | 104 |
| 4.4. Enthalpie libre d'un liquide ou d'un solide pur sphérique de petit volume | 108 |
| 4.5. Potentiel chimique d'un constituant d'une solution | 109 |
| 4.6. Changements de phase des corps purs | 110 |
| 4.6.1. Pression de vapeur saturante du liquide pur | 110 |
| 4.6.2. Fusion d'un petit grain | 113 |
| 4.7. Modification de la solubilité d'un solide due à la faible dimension de ses grains | 115 |
| 4.8. Constante d'équilibre d'une réaction mettant en jeu des petits grains | 117 |
| 4.9. Germination d'une phase condensée | 119 |
| 4.9.1. Hypothèses du modèle de germination | 120 |
| 4.9.2. Germination homogène au sein d'une phase fluide : approche de Volmer (1905) | 122 |
| 4.9.3. Germination homogène au sein d'une phase solide | 128 |
| 4.9.4. Germination primaire hétérogène à partir d'une phase fluide | 128 |
| 4.9.4.1. Germination hétérogène d'un liquide à partir d'une vapeur | 128 |
| 4.9.4.2. Germination hétérogène à partir d'un solide sur un autre solide | 131 |

Chapitre 5. Tubes capillaires et films minces. 137

| | |
|---|-----|
| 5.1. Comportement d'un liquide dans un espace capillaire. | 137 |
| 5.2. Thermodynamique du ménisque cylindrique | 138 |
| 5.2.1. Loi de Laplace pour le ménisque cylindrique | 138 |
| 5.2.2. Ascension capillaire | 139 |
| 5.2.2.1. Contact d'un liquide sur une paroi. | 139 |
| 5.2.2.2. Loi de Jurin | 141 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.3. Condensation capillaire | 145 |
| 5.2.3.1. Condensation capillaire en milieu cylindrique. | 145 |
| 5.2.3.2. Condensation capillaire entre deux plaques planes | 146 |
| 5.3. Modélisation des interactions entre deux surfaces d'un matériau isolant | 147 |
| 5.4. Films liquides minces | 152 |
| 5.4.1. Pression de disjonction. | 152 |
| 5.4.2. Formation d'un film par condensation. | 154 |
| 5.4.3. Ascension d'un liquide le long d'une paroi. | 156 |
| 5.4.4. Epaisseur minimale d'étalement | 158 |

Chapitre 6. Adsorption physique des gaz par les solides 161

| | |
|--|-----|
| 6.1. Formes expérimentales des isothermes d'adsorption physique | 161 |
| 6.2. Energie potentielle d'une molécule gazeuse en présence de la surface d'un solide | 162 |
| 6.2.1. Solide adsorbant isolant | 162 |
| 6.2.2. Solide adsorbant conducteur électronique | 165 |
| 6.3. Modèles thermodynamiques pour l'adsorption physique | 168 |
| 6.3.1. Le modèle de Hill | 168 |
| 6.3.1.1. Equation générale de l'équilibre dans le modèle de Hill | 169 |
| 6.3.1.2. Equation de l'isostère dans le modèle de Hill | 170 |
| 6.3.1.3. Equation de l'isotherme dans le modèle de Hill | 171 |
| 6.3.1.4. Equation de l'isobare dans le modèle de Hill | 172 |
| 6.3.2. Le modèle de Hill et Everett | 172 |
| 6.3.2.1. Equation générale de l'équilibre | 173 |
| 6.3.2.2. Equation de l'isotherme | 174 |
| 6.3.2.3. Equation de l'isostère. Chaleur d'équilibre d'adsorption | 174 |
| 6.3.3. Les chaleurs d'adsorption | 175 |
| 6.4. Adsorption en monocouche | 179 |
| 6.4.1. Distribution énergétique des molécules adsorbées. | 179 |
| 6.4.2. Isothermes d'adsorption en monocouche mobile sans interaction | 181 |
| 6.4.2.1. Modèle de Hill et Everett | 181 |
| 6.4.2.2. Modèle de Hill | 182 |
| 6.4.3. Isothermes d'adsorption en monocouche mobile avec interactions | 183 |
| 6.4.4. Isothermes d'adsorption en monocouche localisée sans interaction | 185 |
| 6.4.5. Isothermes d'adsorption en monocouche localisée avec interactions | 186 |

| | |
|--|------------|
| 6.5. Adsorption en multicouche. | 188 |
| 6.5.1. Isotherme de Brunauer, Emmet et Taylor (BET) | 188 |
| 6.5.2. Modèle de la lame liquide de Frenkel, Halsey et Hill. | 193 |
| 6.5.3. Modèle du potentiel de Polanyi. | 194 |
| 6.6. Adsorption sur corps poreux. | 197 |
| 6.6.1. Processus de remplissage des pores | 198 |
| 6.6.2. Forme de la courbe d'adsorption | 199 |
| 6.6.3. Forme de la courbe d'évaporation, phénomène d'hystérésis. . . . | 200 |
| 6.6.4. Relation entre la forme des pores et celle de la boucle d'hystérésis | 201 |
| Chapitre 7. Adsorption chimique des gaz par les solides | 205 |
| 7.1. Force chimique entre gaz et surface solide | 205 |
| 7.1.1. Adsorption chimique sur les métaux. | 205 |
| 7.1.2. Adsorption chimique sur les semi-conducteurs | 207 |
| 7.1.2.1. La méthode des modèles concrets | 208 |
| 7.1.2.2. Le modèle des diagrammes de bandes | 209 |
| 7.1.2.3. Le modèle des traits de valence | 210 |
| 7.2. Adsorption physique et adsorption chimique | 210 |
| 7.3. Isothermes d'adsorption et résultats expérimentaux | 212 |
| 7.4. Modèle de Langmuir de l'équilibre de chimisorption | 213 |
| 7.5. Adsorption dissociative et modèle de Langmuir | 215 |
| 7.6. Chimisorption des mélanges de gaz dans le modèle de Langmuir. . . . | 216 |
| 7.7. Isothermes d'adsorption « non langmuiriennes ». | 218 |
| Annexe. Applications de l'adsorption physique à l'étude de l'aire et de la porosité des solides | 221 |
| Notations et symboles | 233 |
| Bibliographie | 235 |
| Index | 237 |